

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—17736

⑤Int. Cl.²
G 03 G 9/08

識別記号

⑥日本分類
103 K 112

庁内整理番号
7267—27

④公開 昭和53年(1978)2月18日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭トナーの調製方法

①特 願 昭52—89697

②出 願 昭52(1977)7月26日

優先権主張 ③1976年8月2日③アメリカ国
④710973

⑦発 明 者 エドワード・バンゾ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ウエブスター・オールドフアー

ム・サークル1258

⑦発 明 者 ロバート・ディー・ベイレイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
オンタリオ・パディ・レーン49
⑦出 願 人 ゼロックス・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ロチェスター・ゼロックススク
エア(番地なし)

⑭代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明 細 書

1 発明の名称

トナーの調製方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 顔料を単量体中に分散し、顔料含有単量体を水性媒質中で処理してトナーの大きさの単量体を懸濁液中で形成し、この単量体を重合期間中撹拌し、重合後に処理してこの粒の感湿性を減じ、次にトナー粒を回収採取することを特徴とするトナーの調製方法。
- (2) 顔料がカーボンブラックである特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 単量体がスチレンよりなる特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (4) 撹拌を約3時間より長い時間行かう特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (5) トナー粒が約5ないし約20ミクロンの寸法範囲を有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (6) 顔料含有単量体が単量体と水との混合物の総容量の約0.2ないし約4.0%を構成する特許請求

の範囲第1項に記載の方法。

- (7) 顔料を単量体中に分散させる期間に開始剤が存在する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (8) 開始剤が過酸化ラウロイルである特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (9) トナーの大きさの単量体を形成する処理期間中有効量の安定剤が存在する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 01 安定剤がポリビニルアルコールである特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 01 安定剤が水性媒質の約0.75ないし約1重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 02 安定剤がポリエチレンオキッド、ポリブクリル酸、ポリメタアクリル酸およびポリアクリルアミドよりなる群から選択される物質である特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 03 トナーの大きさの単量体を形成する処理が 10^3 秒⁻¹より大きい剪断速度で混合することよりなる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

- 04 高剪断混合を約10秒ないし2分間行なう特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 05 粒が球形である特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 06 感湿性を減じるための処理がトナー粒を反応性シランで処理することよりなる特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 07 この処理をトナーを水中で攪拌する間に行なう特許請求の範囲第16項に記載の方法。
- 08 この処理を、トナーを重合液から回収採取する前に行なう特許請求の範囲第16項に記載の方法。
- 09 この処理を、重合後のトナーの洗浄中に行なう特許請求の範囲第16項に記載の方法。
- 00 水と水溶性反応性単量体との溶液中にトナーを懸濁させる処理を包含する方法により感湿性を減じるために、トナーを加熱する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 01 反応性単量体が反応性シランよりなる特許請求の範囲第20項に記載の方法。

載のトナー。

- 02 重合体がスチレン重合体よりなる特許請求の範囲第26項に記載のトナー。
- 03 顔料がカーボンブラックである特許請求の範囲第27項に記載のトナー。
- 04 トナー被膜が沈澱シランおよびトナーの表面基と反応したシランよりなる特許請求の範囲第27項に記載のトナー。
- 05 トナー被膜がアクリロニトリル被膜よりなる特許請求の範囲第27項に記載のトナー。
- 06 キャリヤおよびトナーよりなり、而してこのトナーがその中に均一に分散された顔料を有し、均一な被膜を有する一般に球形の重合体よりなる現像剤。
- 07 被覆された顔料が沈澱シランおよび顔料の表面基と反応したシランよりなる被膜で包圍されている顔料粒よりなる特許請求の範囲第33項に記載の現像剤。
- 08 顔料がカーボンブラックである特許請求の範囲第27項に記載の現像剤。

- 02 シランを有機官能性シラン、アルコキシシランおよびシリザンよりなる群から選択する特許請求の範囲第21項に記載の方法。
- 03 反応性単量体がアクリロニトリルよりなる特許請求の範囲第20項に記載の方法。
- 04 感湿性を減じるための処理がトナー上に被膜を形成することよりなる特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 05 反応性単量体が単量体/水系の約1ないし約5重量%の量で存在する特許請求の範囲第20項に記載の方法。
- 06 その上に被膜を有し且つその中に顔料が分散されている一般に球形の重合体粒よりなる低感湿性を有するトナー。
- 07 顔料が沈澱シランおよび顔料の表面基と反応したシランよりなる被膜により包圍されている顔料粒よりなる特許請求の範囲第26項に記載のトナー。
- 08 顔料がアクリロニトリル被膜により包圍されている顔料よりなる特許請求の範囲第26項に記

- 09 トナー被膜が沈澱シランおよびトナーの表面基と反応したシランよりなる特許請求の範囲第33項に記載の現像剤。
- 10 トナー被膜を反応性単量体から形成する特許請求の範囲第33項に記載の現像剤。
- 11 単量体が単量体/水系の約1ないし約2%の量で存在する特許請求の範囲第20項に記載の方法。
- 12 トナーを反応性シランと水との溶液中に懸濁することよりなるトナーの感湿性を減じる方法。
- 13 反応性シランがトリエトキシシランである特許請求の範囲第21項に記載の方法。
- 14 反応性シランがこの溶液中の水の約1ないし5重量%の量である特許請求の範囲第21項に記載の方法。
- 15 シランがこの溶液の水の約1重量%の量で存在する特許請求の範囲第21項に記載の方法。
- 16 表面上に静電潜像を作り出し、次にこの表面をその上に被膜を有し且つその中に顔料が分散されている一般に球形の重合体粒よりなる静電写真

用材料と接触させることよりなる静電写真影像方法。

(44) 被膜が沈着シランおよびトナーの表面基と反応したシランよりなる特許請求の範囲第43項に記載の方法。

(45) 静電写真用材料がキャリアをさらに含有する特許請求の範囲第43項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は静電写真、さらに特に改良された静電写真現像材料、それらの製造および用途に関するものである。

静電方式による光導電性物質の表面上の像の影像および現像は良く知られている。シー・エフ・カールソン (C.F. Carlson) により米国特許第2,297,691号に教示されているように、基本的ゼログラフィー法は光導電性絶縁層上に均一な静電荷を設け、この層を光と影の像に露光して層の光に露光された領域上の電荷を消散させ、次に生成する静電潜像を当技術で「トナー」と称される微細な荷電性材料をこの像の上に沈着させる

に被覆されている比較的大型のキャリア粒よりなる現像剤材料を静電潜像保持表面に運び、この上を横切つて回転またはカスケードさせる。キャリア粒の組成はトナー粒を所望の偏性に静電的に帯電させるように選択する。混合物が像保持表面上を横切つてカスケードまたは回転するに従い、トナー粒が潜像の帯電部分に静電的に沈着し、そこにしつかりととどめられ、像の非帯電部分または背景部分上には沈着しない。背景に過剰に沈着したトナー粒の大部分は明らかなように、トナーとキャリアとの間の静電的引力がトナーと放電背景部分との間の引力より強いために回転するトナーにより除去される。キャリアと過剰のトナーとは次に再循環する。この技術は複写の現像に極めて良好である。

もう1つの静電像の現像方法は、たとえば米国特許第2,874,063号に記載されているような「磁気ブラシ」法である。この方法ではトナーおよび磁性キャリア粒を含有する現像剤材料を磁石により運搬する。磁石の磁場が磁性キャリアをブ

ことにより現像する工程を包含する。トナーは正常ではこの層の電荷を保有する領域に引き付けられ、静電潜像と一致してトナー像を形成する。この粉末像は次に紙のごとき支持体表面上に転写することができる。転写された像は次いで熱によるなどして支持体表面に永久的に定着させることができる。光導電性層を均一に帯電させ、次にこの層を光と影の像に露光することにより潜像を形成する代りに、光導電性層を像配置に直接帯電させることにより潜像を形成することもできる。粉末像転写工程の省略が望まれる場合には、粉末像を光導電性層に定着させることもできる。前記の熱定着工程の代りに、溶媒または上塗り処理のごとき別の適当な定着手段を使用することもできる。

現像されるべき静電潜像に荷電性粒子を適用するためのいくつかの方法が知られている。イー・エヌ・ワイズ (E.N. Wise) により米国特許第2,618,552号に記載されている1つの現像方法は「カスケード」現像として知られている。この方法では、微細なトナー粒がその上に静電的

ラシ状配置に整列させる。この「磁性ブラシ」を静電像保持表面と接触させ、トナー粒をブラシから潜像に静電的引力により引き寄せる。

さらにもう1つの静電潜像現像技術は、たとえばシー・エフ・カールソンにより米国特許第2,221,776号に記載されているような「パウダークラウド」法である。この方法では、ガス状流動体中の静電的に帯電したトナー粒よりなる現像剤材料を静電潜像保持表面と近接させて通す。トナー粒はガスから潜像に静電的引力により引き寄せられる。この方法は特に連続階調現像に有用である。

アール・ダブリュー・ガンドラッチ (R.W. Gundlach) により米国特許第3,166,432号に記載の「タッチダウン」現像法のごときその他の現像方法も適当な場合に使用できる。

トナーは一般に軟化した樹脂と顔料とをラバーミルまたは類似の機械でこれらの成分を混和することによるなどして十分に混合し、均一な分散体を形成し、次にこの材料を微粉碎して小型粒を形

成することにより調製されている。多くの場合に、この樹脂顔料分散体の粉碎はこの材料のジェット微粉碎により行なう。このトナー製造技術は幾分非常に優れたトナーを生成するが、この方法は或る欠点を有する傾向がある。たとえば、この方法ではトナー粒の粒寸法が幾分広い範囲になる。この技術により作られたトナーの平均粒寸法は一般に約5ないし約10ミクロンの範囲にあるが、個々の粒が単ミクロンの大きさないし20ミクロン以上の大きさの範囲にあるものはめつたに生成しない。さらにまた、この技術は緩慢で、高価で、やかましく、またほこりを生じる傾向があるパッチ式方法である。更に、このトナー調製技術は樹脂・顔料分散体が経済的に実行可能な製造率で微粉碎しうるように十分に砕けやすいものでなければならぬために、トナー用に選択する材料に或る制限を与えることになる。この要件から生じる問題は樹脂・顔料分散体が真の高速微粉碎のために十分に砕け易い場合には微粉碎中に比較的多い割合のフラインを包含する広い粒寸法範囲でさえ

も生じる傾向があることである。さらにまた、このように高度に砕け易い物質はこれらをゼログラフイー複写装置で現像に使用した場合に、しばしばさらに微粉碎されるか、或は粉末化する。現像剤またはトナーが貯蔵中安定で、非酸溶性であること、これらが現像のための適当な摩擦帯電性を有すること、良好な像を形成すること、セレンゼログラフイー感光板にフィルムを形成したり或はこれを汚したりしないこと、および熱融着のための低い融点を有することの諸要件を包含するゼログラフイー現像剤またはトナーのその他の全要件がこのトナー調製法により与えられる追加の要件により妥協させられることさえある。

もう1つのトナー調製方法は所望のトナー樹脂の水ラテックスを着色剤と混合し、次にこの結合系を所望の粒寸法に噴霧乾燥させることよりなる。噴霧乾燥工程は着色剤・水ラテックス配合物を小型滴状に霧化し、これをガスと混合し、次にこの滴中の液体を蒸発除去し、そして熱と表面張力とが各滴の樹脂粒がその各々の滴に含まれる着色剤

をカプセル状に合着させるまで、この滴をガス中に懸濁させておくことよりなる。多くの場合に、噴霧乾燥では乾燥処理のガスとして空気を利用する。ガスを加熱して、霧化中に形成されるいずれか1個の滴から生じる小粒のいくつかが一緒になり、この滴内に最初から含まれている着色剤全部を包有する小形の硬い球形のトナー粒が形成されるように樹脂粒が合着する温度に樹脂粒の温度を上げる。使用される着色剤は水溶性であるか、または水不溶性着色剤であるかのどちらかであり、水溶性の場合には着色剤を樹脂ラテックス中に単に加え、溶解させることができ、また水不溶性の場合には、まず水性懸濁液の形にし、次に樹脂ラテックスに加えることができる。噴霧乾燥トナーは溶媒の全部を完全に除去することが困難であり、またトナー粒中に残存する溶媒が使用に際してトナーの摩擦帯電性に影響を与え、且つまたトナーのブロッキング(blocking)に寄与することから総体的に満足なものではない。

単量体を着色剤を含有するトナーの大きさの粒

に重合することによりトナーを単量体から直接に製造する方法が英国特許第1,319,815号に提案されている。懸濁重合によりトナー粒を形成する方法はマエダ(Maeda)等の米国特許第3,634,251号に記載されている。この英国特許の方法は1種またはそれ以上の液体樹脂単量体、着色用物質、重合開始剤および金属粉末或は無機塩または酸化物のごとき微細な無機分散安定剤、並びに単量体に可溶性の極性樹脂状添加物から作られた練り混ぜた油相成分を調製することよりなる。単量体を懸濁重合させた後、必要に応じて微細な分散安定剤を液中に溶解させて除去し、そして重合体粒を水性相から採取し、乾燥させ、トナーを生成する。しかしながら、この方法は除去する必要があるか、或はトナーの品質に影響を与えることがある高割合の無機安定剤を必要とすることから総体的に成功していない。さらに、無機安定剤の除去は処理工程を追加することになり、トナーを単量体から一操作で調製する利点を減じさせる。この方法はいずれの場合でも、トナーの摩擦帯電性、ブロッ

キヤングおよび定着性に影響する残留単量体を残す不完全重合をしばしばもたらす。この単量体の不完全重合は重合を阻止する顔料により引き起されるものと理論立てられている。マエダ等の方法はまた無機成分の除去および不完全重合の問題を必然的に伴なり。

前記英国特許の方法に類似しているが無機安定剤を使用しないで懸濁重合を行ない、カプセル化したトナーを生成する方法がまた提案されている。この方法は一般に単量体、着色剤および開始剤を混合することにより油溶性有機相を形成し；この油溶性相を5ないし20ミクロンの制御された寸法で、たとえばポリビニルアルコールのごとき懸濁剤を使用して水相に分散し；慣用の懸濁重合技術を用い重合させ；この第1の重合体中に分散することができ、次いで第1の重合体を膨張させる第2の単量体を導入し；水溶性開始剤を導入し；次にこの反応混合物を加熱し、第2の単量体を重合し、所望のトナーを形成することにより行なり。水溶性開始剤である第2の開始剤が膨張した重合

体粒の表面を攻撃し、重合体の表面で単量体と反応することにより表面での重合が促進され、それにより単量体 度を減じ且つ拡散による単量体の重合体表面への輸送の原因となる遊離基が生じる。この方法は吸収された単量体の総量が表面で重合体に変換された場合に自己停止することが見出され、かくしてカプセル化されたトナーを提供する。しかしながら、この方法はカプセル化されたトナーの生成には使用できるが、一方カプセル化されてなく、且つトナーが通常の現像システムで遭遇する汚染、ストレスおよび湿度変化に耐えることができるトナーを製造するための受容せらるる方法を依然として提供するものではない。

メタアクリル酸メチル小型ビーズの製造方法がリン(Linn)に対する米国特許第2,701,245号に記載されている。この方法では大量の湿潤剤を使用し、単量体がある大きさに混合する時間が短かく、そして重合中に攪拌を行なわない。しかしながら、この方法は着色ビーズを生成しないし、また必要な大量の湿潤剤がトナーに対して望まし

くない不純物を含有し、さらにまた広範囲にわたる粒寸法を有する。

ジャーナル オブ アプライド ポリマーサイエンス (Journal of Applied Polymer Science) の第16巻1867および1868頁(1972年)は小粒子寸法の重合体の重合をパドル攪拌機の高速攪拌により寸法を整えた後に実施しうることを教示している。しかしながら、この文献は寸法調整の制御が困難であり、反応系への着色剤の導入により生起する複雑化を処理できないことを示唆している。

懸濁重合方法に付随する難点は大形の懸濁重合装置で約5ないし30ミクロンの粒寸法のトナー粒を形成し、これを維持することが困難であることにある。10ミクロン範囲の粒寸法を得るには1,000 r.p.m. 以上の高速攪拌を必要とする。この高い攪拌速度の点で、大形反応器の設計が寸法の増大につれて困難さが増すことになる。大形の高速反応器は正常で約75ないし100 r.p.m. の攪拌速度で操作する通常の懸濁重合反応器に比べて、設

計および操作に極めて費用がかかる。大量の懸濁剤を使用することにより低速度でトナー寸法の粒を調製することは粒がトナー粒として効果的に作動するために大量の懸濁剤を粒から除去せねばならないことのような前記のごとき問題を生じさせる。パドルブレード攪拌機を備えた慣用の反応器はこれを高速で操作した場合に広い範囲にわたる粒寸法をもたらす。

乳化重合、噴霧乾燥或は塊状物からの摩砕のごとき公知方法によるトナーの調製では、親水性方式で作用する粒の表面上の成分の問題が残る。露光した顔料反応性基、溶媒或は反応性単量体のごとき成分が水分子を引き付け、トナーのブロッキングおよび摩擦帯電性の変化に関係することがある。

前記から明白なように、重合体形成、着色剤添加、混合および粒形成の広範な処理工程を包含しないトナーの製造方法に対する要求が残っている。良好な摩擦帯電性、汚染耐性、ブロッキング耐性および着色剤積載能力を有するトナー粒を単量体

から直接製造する方法に対する要求が存続している。従来の形成方法は上記領域の1つまたはそれ以上に欠陥を有するから、静電写真に用いるトナーの改良された製造方法に対する要求が存続している。

従つて、本発明の目的は前記の欠点を克服するトナーを提供することにある。

本発明のもう1つの目的はトナー製造方法における前記欠点を解消するトナーの製造方法を提供することにある。

本発明のさらにもう1つの目的は高いブロッキング耐性を有するトナーを提供することにある。

本発明のさらに別の目的は着色されたトナーの直接重合方法を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は安価なトナー製造方法を提供することにある。

本発明のさらにもう1つの目的はトナーの感湿性を最少にする方法を提供することにある。

本発明のさらにもう1つの目的はトナー形成のための重合処理中に懸濁液中でトナーを処理する

方法を提供することにある。

本発明の追加の目的はトナー粒に少量のカーボンを使用することを可能にすることにある。

本発明の追加の目的はトナーを生成することにある。

本発明のさらにもう1つの目的は狭い粒寸法範囲を有するトナー粒を生成することにある。

本発明のこれらのおよびその他の目的は一般に、水中に約5ないし約30ミクロンの粒寸法で顔料含有単量体を分散する方法を提供することにより達成される。先ず懸濁し、寸法を整えた後にこのような粒を重合処理中反応器内で攪拌し、トナーを調整する。次に、このトナーを水から分離する前に、トナーに対し湿度に対する感受性を少なくする処理を行なう。また、重合処理水から分離した後、トナーを処理することもできる。

第1図は回転子-固定子ミキサー (rotor stator mixer) を示す。

第2図は回転子-固定子ミキサーの固定子要素を示す。

第3図はこのミキサーの回転する要素を示す。

第4図は回転子-固定子ミキサー用の基本構成を示す。

本発明のトナー調製方法は1例ではスチレン単量体を使用し、これにトリエトキシシラン〔「シリクラード」(Siliclad)〕反応性シランのごとき活性シリコン分散剤で処理されているモラッコーH (Molacco-H) カーボンブラックおよび過酸化ラウロイルを加えて実施する。このカーボン粒はカーボンを水に懸濁し、次にトリエトキシシラン〔「シリクラード」、クレイ アダムス ダイビジョン オブ ベクトン ダイキンソン社 (Clay Adams Division of Becton Dickinson Co)〕を加えることによりシランで被覆されている。シランとカーボンとの混合物を攪拌し、カーボン粒の表面上に被膜を形成させる。処理された〔被覆された (cladded)〕カーボンを過酸化ラウロイルとともにスチレン単量体に分散する。次に、高速高剪断ミキサーを使用し、単量体を水性媒質中に懸濁し、トナー寸法の粒を形成する。トナー寸法

の顔料含有単量体の懸濁液を次に重合が生起している間約75 r.p.m. で攪拌機によりかきまぜられている反応器に移す。重合が完了した後、この粒を湿度変化に対し不感受性にする反応性有機シランのごとき物質で粒を処理する。

トナーを湿度に対する感受性を少なくするために行なう分散重合トナーの処理はトナーの表面を被覆する作用をし且つその上の親水性基と反応して中和するいずれかの作用剤を使用して実施しうる。重合中に使用されるポリビニルアルコール或はその他の安定剤は親水性領域を形成するトナーの表面上に吸着されうるか、或はその表面上にやつとグラフトされうる。このような作用剤の代表例は中性化したポリ-アクリル酸および反応性シラン、たとえばケイ酸アミン-有機シラン共重合体のごときトナー上に沈着する水溶性単量体または重合体である。アクリロニトリル単量体がトナー上に沈着する適当な水溶性単量体であることが見出された。適当な有機官能性シランの代表例にはアミノ官能性シラン、メタアクリレート-官能

性シラン、エポキシド-官能性シラン、ポリアミノ官能性シラン、メルカプト官能性シラン、ビニル官能性シランおよびクロルアルキル-官能性シランがある；適当なアルコキシシランの代表例にはメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフエニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランがあり、そして適当なシラザンの代表例にはヘキサメチルジシロザンがある。好適なシランはクレイ アダムス デイビジョン オブ ベクトン デイキンソン アンドカンパニーにより「シリクラード」として市販されているトリエトキシシラン ($\text{C}_{18}\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$)であり、これはトナー上にトナー上に残存しうる安定剤の親水性作用を防ぐ良好な重合体被膜を与える。安定剤はこれを除去しないか、或は処理しなかつた場合に、特に感湿性である分散重合トナーをもたらし。

分散重合トナーの感湿性を減じるためのこのトナーの処理は処理剤を水に加え、この水中にトナーを重合期間中懸濁することにより実施できる。

ル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオ酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のごときビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、メチル-アルファ-クロルアクリレート、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル等のごときアルファメチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のごときビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロパニルケトン等のごときビニルケトン；塩化ビニリデン、塩素フッ素化ビニリデン等のごときビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン等のごときN-ビニル化合物；およびその混合物。一般に、

この処理はまた重合液から回収した後トナーを水中に再び懸濁し、この水に処理剤を加えることにより実施することでもできる。この材料のすゝぎ洗浄を通常重合が完了した後に行ない、次に感湿処理剤を加えることが都合が良いこともある。

感湿処理剤は静電写真的性質を妨害せずに感湿性を減少させるに有効ないずれかの量で加えることができる。適当な量はトナーが懸濁されている水の約1ないし約5%である。好適な量は約1ないし約2%であり、この量は安価に且つ静電写真的性質の変化が少ない良好な結果を生じる。

分散重合により形成でき、そしてトナーとして使用するに適した範囲の融点を有するいずれかの重合体物質を本発明のトナー調製方法に使用できる。

重合体の形成に使用できる代表的な単量体単位は次の物質を包含する：スチレン、p-クロルスチレン；ビニルナフタレン；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のごときエチレン状不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニ

トナーに用いる適当なビニル樹脂は約3,000ないし約500,000の重量平均分子量を有する。

比較的高割合のスチレン樹脂を含有するトナー樹脂が代表的に好ましい。スチレン樹脂の存在は一層高い像輪郭 (image definition) が一定量の添加剤で達成される故に好適である。さらに、トナーの樹脂の総重量に基づき少なくとも約25重量%のスチレン樹脂がトナー中に存在する場合に、一層強い像が得られる。スチレン樹脂はスチレンまたはスチレン同族体の均質重合体、或は二重結合により炭素原子に結合した単独のメチレン基を有する別の単量体群とスチレンとの共重合体でありうる。従つて、付加重合によりスチレンと共重合しうる代表的な単量体物質は次の物質を包含する：p-クロルスチレン；ビニルナフタレン；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン状不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオ酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のごときビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリ

ル酸エチル、アクリル酸 α -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 α -オクチル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、メチル-アルファ-クロルアクリレート、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル等のごときアルファ-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のごときビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；塩化ビニリデン、塩素フッ素化ビニリデン等のごときビニリデンハロゲン化合物；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバザール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン等のごときN-ビニル化合物；およびその混合物。スチレン樹脂はまたこれらの不飽和単量体物質の2種またはそれ以上の混合物をスチレン単量体との重合により形成することもできる。「付加重合」

出された。カーボンブラックはチャネルブラックおよびフアーナスブラックのごとき公知のタイプのいずれでも良い。フアーナスブラックは最も安価であることから好適である。トナーに必要なカーボンブラックの量は代表的に約1ないし約20%である。トナーに対し約5ないし約10%の積載量が本発明の方法に適することがわかった。

所望により、単量体の重合期間中における顔料の阻止作用および単量体との反応を防ぐために顔料を被覆する反応性物質を本発明で使用する。このような物質の代表例は中性化したポリ-アクリル酸およびケイ酸アミン-有機シラン共重合体のごときカーボンブラックまたはその他の顔料上に沈着する水溶性単量体である。アクリロニトリル単量体はカーボン上に沈着する適当な水溶性単量体であることが見出された。水乳化性または水溶性の反応性シランはこの被覆処理に適することが見出された。適当な有機官能性シランの代表例にはアミノ官能性シラン、メタアクリレート官能性シラン、エポキシド官能性シラン、ポリアミノ

なる用脂は遊離基、陰イオンおよび陽イオン性重合方法のごとき公知の重合技術を包含するものとする。ポリスチレンおよびスチレンとメタアクリル酸 α -ブチルとの共重合体を形成する単量体が本発明の重合方法に特に適することが見出された。これはこれらの単量体がトナー材料として使用するに適した完全に重合した重合体を良好な収率で生成し、このトナー材料が良好な摩擦帯電性および融着性を有することによる。

いずれか適当な顔料物質を本発明の方法に使用できる。顔料は一般に単量体に分散でき、被覆処理した場合に水に不溶性であり、重合処理の水性媒質に不溶性であり、そしてトナーとして使用した場合に強く、清明な、永久的色を付与するものであるべきである。このような顔料の代表例はフタロシアニン、リトール、トルイデンおよびTiO₂のごとき無機顔料である。カーボンブラックは安価であり、重合を阻止しないように完全に被覆でき、そして比較的低い着色剤濃度割合で強い黒色像をもたらす点から好適な着色剤であることが見

官能性シラン、メルカプト官能性シラン、ビニル官能性シランおよびクロルアルキル官能性シランがある；適当なアルコキシシランの代表例はメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランがあり、そして適当なシリザンの代表例にはヘキサメチルジシロザンがある。好適なシランはクレイ アダムス デイビジョン オブ ベクトン、デイキンソン アンド カンパニーにより「シリクラード」として市販されているトリエトキシシラン($C_{18}-Si(C_2H_5O)_3$)であり、これはカーボンブラック上に、カーボンブラックによる重合阻止を防ぐ良好な重合体被膜を生成する。シリクラード処理したカーボンブラックを含有する反応系の重合時間はカーボンブラックを含有しない場合の重合時間とほぼ同じである。

使用した場合に、この被覆処理剤はトナーを形成する完全重合を阻止する顔料を防護するのに十分な被覆を顔料に付与するいずれかの量で用いる。一般に、被覆処理剤は結着を安く保ち且つ被覆処

理時間を短かくする点から完全被膜を生成する最少量で使用する。代表的には、顔料の約0.05ないし10重量%の量の被覆処理剤を使用できる。適当な範囲は顔料の0.1ないし4重量%であることがわかった。トリエトキシシランの場合の好適範囲は安い費用で完全被膜を生成するために約0.3ないし約1%である。

使用される特定の単量体と適合する触媒または開始剤のいずれかを本発明の方法に使用できる。重合開始剤の代表例は過酸化物およびアゾ開始剤である。重合方法に使用することに適することが見出されたものの中で、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)および過酸化ラウロイルは有害な残留物質を残さず、或は高温または高圧を必要とせずに完全重合をもたらす。開始剤はカーボンブラックの分散処理中に単量体に加えることができ、或はカーボンブラックを分散した後これと混合することもできる。重合開始剤、処理カーボンブラックおよび単量体を高剪断攪拌で混合し、単量体中に入れたカーボンブラックの安定な分散体を

生成することが好ましい。安定分散体中でカーボンを単量体全体に均一に分布している準ミクロン寸法の粒に粉碎する。混合物を分散処理中加熱しうる。一般に、開始剤は開始剤を浪費することなく完全重合を達成するのに要する量で用いる。単量体に対し開始剤約2ないし10重量%までの量が適当であることが見出された。好適な範囲は安い費用で浪費することなく完全重合をもたらすために、単量体に対し開始剤約2ないし約5重量%である。過酸化ラウロイルをスチレン単量体系と使用する場合の最適値は安い費用で良好なトナー性質を生ずる完全重合をもたらす点から約2%である。

現像剤の形成に本発明によるトナーとともにいずれか適当なキャリアを使用できる。カスケードおよび磁気ブラシ現像用の適当な被覆および非被覆キャリア材料は当技術で公知である。キャリア粒はこのキャリア粒がトナー粒と密に接触した時にトナー粒がキャリア粒におよびその周囲に付着するように、トナー粒の極性と反対の極性を有す

る電荷を獲得するかぎり、電気的に伝導性、絶縁性、磁性または非磁性でありうる。静電像のポジ複写が望まれる場合には、キャリア粒をトナー粒が静電潜像の極性と反対の極性を有する電荷を獲得するように選択する。この代りに、静電像の反転複写が望まれる場合には、キャリアをトナー粒が静電潜像の極性と同じ極性を有する電荷を獲得するように選択する。すなわち、キャリア粒用の物質は検電性トナーと関係して、相互に混合または接触させた場合に、現像剤の1方の成分をもう1方の成分が摩擦帯電系列で第1の成分より下にある場合には正に、そしてもう1方の成分が摩擦帯電系列で第1の成分より上にある場合には負に帯電するように、それらの摩擦帯電性に従い選択する。その摩擦帯電性に従い物質を適当に選択することにより、混合した場合にそれらの電荷の極性は検電性トナー粒がキャリア粒の表面に付着し、これを被覆し、またキャリア粒に対するよりもトナー粒に対して大きい引力を有する静電像保持表面の像部分に付着するようにする。代表的なキャ

リヤは塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウムアルミニウム、ロツシエル塩、硝酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、クロル酸カリウム、粒状ジルコン、粒状シリコン、メタアクリル酸メチル、ガラス、スチール、ニッケル、鉄、フェライト、強磁性物質、二酸化ケイ素等である。キャリアは被膜を用いて、または用いることなく使用できる。前記のおよび代表的キャリアの多くは米国特許第2,618,551号にエル・イー・ウォルカップ(L. E. Walkup)により；米国特許第2,638,416号にエル・イー・ウォルカップ等により；米国特許第2,618,552号にイー・エヌ・ワイズ(E. N. Wise)により；米国特許第3,591,503号および同第3,533,835号にアール・ジエイ・ハーゲンバック(R. J. Hagenbach)等により；および米国特許第3,526,533号にビー・ジエイ・ジャクナウ(B. J. Jacknow)等により記載されている。本発明のトナーとともに使用するに適するキャリアはニッケルペリイ、被覆フェライトおよびメチル三元重合体被覆スチ

ールを包含する。ニッケルペリイは石目をつけた
 被面を有する米国特許第 3,767,568 号に記載
 の塊状ニッケル粒である。メチル三元重合体被覆
 スチールキャリヤはスチール芯を米国特許
 第 3,526,533 号の例 XIII の組成物のごとき組
 成物で被覆したものである。最終被覆キャリヤ粒
 直径は約 50 ミクロンないし約 1,000 ミクロン
 が適当であり、これはこのキャリヤ粒がカスケ
 ド現象中に静電像に付着することを避けるに十
 分な密度と慣性とを有する故である。約 75 ない
 し約 400 ミクロンの範囲が一般に好適であり、
 明確で、鮮鋭な像を生成する。キャリヤビーズの
 ゼログラフィー性ドラム表面への付着はこれが像
 転写およびドラムクリーニング工程、特にダブリ
 ユー・ピー・グラフ (W.P. Graff) 等により米
 国特許第 3,186,838 号に記載のウエブのごと
 きウエブクリーナーによりクリーニングを行なう
 クリーニング工程中にドラム表面上に深い引つか
 き傷を形成するために望ましくない。また、キャ
 リヤビーズが静電写真影像表面に付着した場合に

プリント欠落が生じる。

溶液に単量体それ自体以外に安定剤を使用する
 ことが一般に望ましい。このような作用剤は重合
 処理中に水中に分散されたまゝであつて、凝集し
 ない粒の形成を助ける。重合中に、この粒が凝集
 傾向がある場合に粘着性段階を通る。いずれか適
 当な安定剤を使用しうる。このような安定剤の代
 表例は非イオン性およびイオン性の両方の水溶性
 重合体安定剤を包含し、たとえばメチルセルロー
 ス、エチルセルローズ、カルボキシメチルセルロ
 ースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれ
 らの塩、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デッ
 プン、ガム、アルギメート、ゼインおよびカゼイ
 ンがある。適当な安定剤はポリアクリル酸、ポリ
 メタアクリル酸、ポリアクリルアミドおよびポリ
 エチレンオキシドである。本発明に好適であるこ
 とが見出された安定剤はポリエチレンオキシド・
 ポリプロピレンブロック共重合体およびポリビ
 ニルアルコールであり、これらは低濃度で良好な懸
 濁液および狭い粒範囲をもたらす。安定剤は一般

に水の量に基づく割合で加える。水に対し安定剤
 約 0.2 ないし約 5 重量%の量が適当である。約
 0.2 ないし約 1.5 %の量は安い費用で良好な懸濁
 液を生成し、且つトナーに低量の不純物を与える
 ことから好適である。トナー調製に用いる最適量
 は約 0.75 ないし約 1 %であり、安い材料費と狭
 い寸法分布とをもたらす。好適なポリビニルアル
 コールは約 1 ないし約 20 モル%のポリ酢酸ビ
 ニル基を含有する。ポリ酢酸ビニルの最適量は約
 16 モル%であり、低濃度で良好な懸濁液を生成
 し且つ狭い粒寸法範囲を生じさせる。適当なポリ
 ビニルアルコールの分子量は約 10,000 ないし
 約 125,000 数平均分子量である。好適なポリ
 ビニルアルコールは約 90,000 重量平均分子量
 のモンサント (Monsanto) 20-60 である。好
 適なポリエチレンオキシド・ポリプロピレン (PEO
 - PPO) ブロック共重合体は約 40 ないし約 80
 重量%の酸化エチレンを含有する。この (PEO -
 PPO) ブロック共重合体の適当な分子量は約 3,000
 ないし約 27,000 重量平均分子量である。分子

量の好適範囲は約 10,000 ないし 15,000 重
 量平均であり、低濃度で良好な分散液をもたらす。

顔料含有単量体の分散は安定な懸濁液中でトナ
 ー寸法の粒を生成するいずれか適当なタイプのミ
 キサーで行なうことができる。ミキサーはバッチ
 式または連続式のどちらかでありうる。本発明の
 方法に適するミキサーはジスパーソニック ミキ
 サー (Dispersionic mixer) およびパドル ミキ
 サー (Paddle mixer) のごときリード形超音波ミ
 キサーである。本発明方法に好適な形のミキサー
 はポリトロン (Polytron) のごとき回転子-固定
 子形 (rotor stator type) ミキサーであり、こ
 のミキサーは 1 万の要素が固定されており、他方
 がこれと近接公差の状態で回転し、液体が固定要
 素の装填を降下するものである。剪断速度は 10^3
 秒⁻¹ 以上であるべきである。円板とパドルの配
 置よりなる軸流タービン攪拌機 (axial turbin
 agitator) もまた別の好適な形のミキサーである。
 軸流タービンミキサーは約 200 ないし約 3,000
 r.p.m. の速度範囲で狭い粒寸法分布の安定な分散

液を形成することがわかる。

添付図面は回転子-固定子ミキサーの好ましい形を例示するものである。このミキサーは第2図に示されているように固定要素22を包含する。この固定要素は谷底12を有するスロットにより分離されている隆起要素15よりなる。固定要素は据え付け要素24により支持されている基礎21上に据え付けられている。23のようなガasketをこの要素の据え付けに用いる。第3図はこのミキサーの回転要素31を例示するものである。この回転要素は固定要素のスロットの深さに相当する高さのブレード34を有する。この回転子は高速混合機のごとき適当な稼動装置(図示されていない)に結合するためのごぼこのある部分を有する台32を備えている。第1図は混合装置11に組み立てられた回転子要素および固定子要素を例示している。この回転子は固定要素と近接公差の状態にあつて、中心14のまわりを回転する。第4図はこのミキサー用の付属装置を例示するものであり、継ぎ輪42が固定要素22の台

24上に配置されている。回転子のごぼこの部分が被処理物質の流動を良好なものとする。

寸法調整性ミキサーに適用される剪断度は狭い寸法範囲分布を生じる量である。好適な回転子-固定子ミキサーは 10^3 秒 $^{-1}$ 以上の高剪断混合を約10秒ないし約2分間加えて、約5ないし約20ミクロンの寸法の粒を約95%含む約2ないし約30ミクロンの寸法範囲を達成させる。容量平均粒寸法は約12ないし約13ミクロンである。

高速剪断混合の時間は一部、顔料含有単量体が懸濁されている水性媒質の粘度により変わる。一般に、安定剤がこの水性懸濁体媒質の粘度を変える。適当な粘度範囲は一般に約1ないし100センチポイズ(cps)である。水性懸濁体媒質の好適粘度は約1ないし約10センチポイズ(cps)であり、安い費用と急速な混合とをもたらし、最適範囲は約1ないし約3 cpsであり、短い混合時間、安い費用およびトナー中の不純物が少ないこととともに安定な分散体を与える。

回転子-固定子高速剪断混合機は狭いトナー粒

範囲を生成しうる。この粒寸法範囲は水性溶液の粘度、単量体の粘度および単量体対水性懸濁用媒質の割合によつて影響される。適当な混合物は顔料含有単量体が単量体と水との混合物の総容量の約0.2ないし約40%を占めるものである。生じた寸法範囲は適当に約2ないし30ミクロンでありうる。しかしながら、最高のトナー性能のためには、約2ないし20ミクロンの粒範囲が好ましい。

次例は本発明の現像剤の製造方法およびそれらの静電写真用途への使用方法をさらに定義し、説明し、そして比較するものである。部およびパーセンテージは別に示唆のないかぎり重量による。

例 1

スチレン100gに過酸化ラウロイル約5gを加え、溶解するまで混合する。この混合物に、約2%水溶液の形のトリエトキシシラン、シリクラード、により攪拌されているピーカー中で約5分間処理して重合の干渉を防いだ被覆されたカーボンブラック、モラツコーB、約7gを加える。こ

の混合物をワーリング ブレンダー (Waring Blender) 中で混合しながら約5分間約70℃に加熱し、単量体ミックス中のカーボンブラックの良好な分散体を生成する。この顔料含有単量体ミックスを次にポリトロン回転子-固定子混合ヘッドを具備したワーリングブレンダー中に約1.25%ポリビニルアルコール水溶液500ccとともに入れる。この2相混合物を次に約4,500 r.p.m.で30秒間攪拌し、12ミクロンの平均寸法を有する顔料含有滴の分散液を生成する。

この寸法を調整した分散液をパドルブレード攪拌機を備えた1,000 ml丸底フラスコよりなる反応容器に移す。約60ないし80 r.p.m.の攪拌速度でフラスコを70℃に加熱し、恒温水浴によりこの温度に制御する。

重合の進行は種々の時間間隔で試料をゲル浸透クロマトグラフに注入することにより追跡する。かくして、単量体と触媒との両方の消失速度を測定する。6時間後に、重合が完了し、得られた12ミクロン寸法の顔料含有粒の懸濁液を冷水3

ℓ中に注ぎ入れる。生成する稀釈懸濁液をバケツト形遠心機で15分間1,000 r.p.m.で遠心分離する。稀釈されたポリビニルアルコールよりなる上澄液を棄て、新しい水を加え、次に混合物を5分間振りまぜて粒を分散させる。この洗浄処理を3回繰返す。最後の洗浄中に、トリエトキシシランの1重量%水溶液を洗浄溶液として用いる。

最終洗浄後に、沈降したスラリーをステンレススチール製トレイに入れ、空気乾燥させる。生成するケーキは非常に砕け易く、ロールミル上で回転させることにより個々の粒に粉碎される。この粒は約8ないし約12ミクロンの平均粒寸法を有する。この分割された粒をモデルDプロセッサで使い、良好な像を生成することが見出される。

例 2

65:35割合のステレンおよびメタアクリル酸n-ブチルよりなる単量体100部、例1と同様に処理したカーボンブラック10部、エチルセルロース1部、アザビスイソプロチロニトリル2部をワーリングブレンダーで混合し、良く分散され

たカーボンブラックを得る。ポリトロン混合ヘッドを備えたワーリングブレンダーでこの混合物を0.5%ポリビニルアルコール溶液500部に加える。混合物を約3,000 r.p.m.で30秒間攪拌し、顔料含有単量体相を水相に分散する。生成する分散液をポリビニルアルコールの2.6%溶液を生成するのに十分な5%ポリビニルアルコール溶液の添加によりさらに安定化する。安定化した分散液を次に、アルゴン浄化用器およびパドル攪拌機を備えた1,000 ml重合フラスコに移し、60 r.p.m.で攪拌しながら65℃に加熱する。8時間後に、生成する重合体分散液を冷水3ℓ中に注入することにより冷却させる。沈降作用により粒を採取する。この粒は10ミクロンの平均粒直径を有する均質に黒色の球よりなる。この粒をトリエトキシシランの1%水溶液3ℓ中に入れ、5分間振りまぜる。モデルDプロセッサで使した場合に、この粒は良好な品質の像を生成する。

例 3

カーボンブラックの代りにTiO₂を使用し、且

見出される。

例 6

回転子・固定子(ポリトロン)ミキサーの代わりに、超音波ミキサー〔パイオソニック トランスデューサー (Biosonic Transducer)〕を使用する以外は例1の方法を行なう。生成する粒は約95%が5ないし100ミクロンの粒範囲を有する。この粒はモデルDプロセッサで使した場合にトナーとして操作できる。

例 7

粒寸法調整をパドルブレード攪拌機により約1,000 r.p.m.で約15分間高速攪拌することにより行なつて、例1の方法を実施する。このパドル攪拌機を次に約75 r.p.m.に遅くして、重合を完了する。採取された粒は95%が約5ないし約100ミクロンの寸法範囲を有し、トナーとして操作できるものである。

例 8

被覆剤およびトナー処理物質としてアクリロニトリル単量体を約1.7%の量で水とともに使用し、

ツシリクラードで処理しない以外は例1の方法を繰返す。トナーはシリクラードで処理する。形成された粒は良好なゼログラフィー性質を示し、且つ完全に重合している。この粒はモデルD複写機を用いるゼログラフィー複写法で操作でき、約5ないし15ミクロンの寸法を有する。

例 4

トリエトキシシランを用いる両方の処理に、代わりにダウ コーニング (Dow Corning) の反応性シランDC-2-6020を用いる以外は例1の方法を繰返す。良好なゼログラフィー性質を有するトナーを生成することが見出される。

例 5

英国特許第1,319,815 (引用してここに組み入れる)の例IIの図7および8の方法を、この特許の第35アサヒカーボンの代りに例1の方法に従い被覆されたモラツコーHカーボンブラックを使用して実施する。採取したトナーをトリエトキシシランで処理し、これは改善されたコピー品質を示し且つ湿度に対する感受性がないことが

例 1 の方法を行なう。生成されたトナーは良好な品質を有する。

例 9

安定剤として、約 9 0.0 0 0 の重量平均分子量および約 1 6 モル% のポリ酢酸ビニル基を有するポリビニルアルコールモンサント 2 0 - 6 0 を使用して例 1 の方法を繰返す。採取されたトナーは良好な品質を有する。

例 1 0

安定剤としてポリビニルアルコールの代りに約 1 0.0 0 0 ないし 1 5.0 0 0 数重量分子量を有する 7 0 / 5 0 ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンブロック共重合体〔プルロニック (Pluronic) F-127〕を使用する以外は例 1 の方法を繰返す。このトナーは良好な品質を有する。

例 1 1

ポリビニルアルコール安定剤の代りに、約 1 0.0 0 0 ないし 1 5.0 0 0 数平均分子量を有する 4 0 / 6 0 ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンブロック共重合体〔テトロニック (Tetronic)

ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンブロック共重合体の 1.5 重量% 溶液約 6 0 0 cc を含有する。パドルを約 8 0 0 r.p.m で 5 分間回転させ、次に約 8 5 r.p.m に遅くして重合する。この粒は約 5 ないし約 8 5 ミクロンの寸法範囲を有する。この粒はモデル D プロセッサで使用した場合に、良好な像を現像する。粒は完全に重合している。粒は非感湿性である。

例 1 5

対照として洗浄処理中にトリエトキシシランによる処理を行なわないで例 1 の方法を繰返す。このトナーは湿度が 1 5 % から 8 5 % に変化した場合に例 1 のトナーと比較して一層大きい摩擦帯電性の変化を示す。

例 1 6 ~ 1 7

例 1 および 1 4 の反応性シランの代りに、それぞれメチルトリメトキシシラン約 2 % を用い、例 1 および 1 4 の方法を繰返す。各場合で粒は完全に重合しており、満足なゼログラフイー性質を有し、且つ不感湿性であることが見出される。

1 5 0 4) を使用する以外は例 1 の方法を繰返す。

このトナーは良好な品質を有する。

例 1 2

トリエトキシシランを用いる両方の処理で、トリエトキシシランの代りにアクリロニトリル単量体約 2.5 重量% を使用する以外は例 1 の方法を繰返す。このトナーは良好な摩擦帯電性を有し、ブロッキングを受けにくく、且つ完全に重合している。

例 1 3

ジエトキシシランを用いる両方の処理で、ジエトキシシランの代りにヘキサメチルジシロザン約 3 重量% を使用する以外は例 2 の方法を繰返す。このトナーは完全に重合しており、良好な摩擦帯電性を有する。粒は変化する湿度下に安定な摩擦帯電性を示す。

例 1 4

処理されたカーボンブラックと単量体との分散体を反応容器に直接移す以外は例 1 の方法を繰返す。この反応容器はプルロニック F-127 70%

例 1 8 ~ 1 9

例 1 および 2 の反応性シランの代りに、それぞれジフェニルジメトキシシラン約 1 重量% を使用して、例 1 および 2 の方法を繰返す。生成された両例のトナーは良好な性質を有し且つ完全に重合している。これらの粒は約 9 5 % が約 5 ないし約 2.0 ミクロンの寸法範囲を有し、良好な湿度感受性を有する。

本発明のトナー調製方法を例示する前記例では特定の物質および条件を記述したが、これらは単に本発明を例示するものにすぎない。前記で列記したもののごとき種々のその他の物質および処理をこれらの例のものに代りに使用して、同様の結果をうることができる。本発明のトナー調製に用いられた工程に加えて、所望により別の工程または修正を用いることもできる。さらに、本発明のトナーにこれらの現存する用途に関してこれらの材料の性質を増強するか、或は共働するか、或はまた別に望ましく作用するその他の物質を加えることもできる。例えば、吸湿に対する耐性を増す

添加剤、或は摩擦帯電性に作用する添加剤を粒の表面に付加することができる。

その他の本発明の修正は本明細書を読むことにより当業者にとつて目明であろう。たとえば、磁性トナーの調製が望まれた場合には磁性顔料をこの方法で使用できる。さらに、磁気またはカスケード以外の現像処理に使用するトナーが望まれた場合には、パウダーグラウド現像法で使用するために1ないし5ミクロンのごとき小型に粒寸法を調整することができる。さらに、この寸法調整は例示されているパッチ式以外に、連続方式または一連方式で行なうこともできる。さらにまた、感湿性制御処理について分散重合トナーを使用して例示したけれども、通常の摩擦法或は乳化重合法により形成されたトナーを用様に処理することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は回転子-固定子ミキサーを示し；第2図は回転子-固定子ミキサーの固定要素を示し；第3図はこのミキサーの回転する要素を示し；そ

して第4図は回転子-固定子ミキサー用の台構造体を示すものである。

代理人 浅 村 皓
外 3 名

FIG. 1

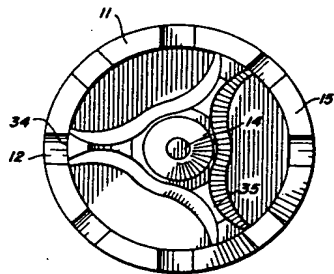


FIG. 2

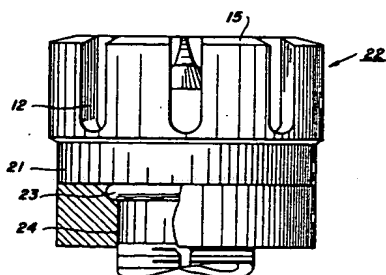


FIG. 3

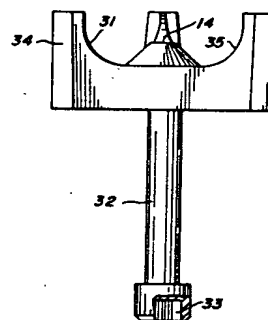


FIG. 4

